

(19) 日本国特許庁(JP)

## (12) 公開特許公報(A)

(11) 特許出願公開番号

特開2004-61925

(P2004-61925A)

(43) 公開日 平成16年2月26日(2004. 2. 26)

(51) Int. Cl. <sup>7</sup> G02F 1/1339 C08F 299/02 C08G 59/50 C08K 3/00 C08L 63/10	F I G02F 1/1339 505 C08F 299/02 C08G 59/50 C08K 3/00 C08L 63/10	テーマコード(参考) 2H089 4H017 4J002 4J027 4J036
審査請求 未請求 請求項の数 13 O L (全 13 頁) 最終頁に続く		
(21) 出願番号 特願2002-221166 (P2002-221166) (22) 出願日 平成14年7月30日(2002. 7. 30)	(71) 出願人 000004086 日本化薬株式会社 東京都千代田区富士見1丁目11番2号 (72) 発明者 浅野 豊文 埼玉県さいたま市上落合6-7-17 (72) 発明者 佐藤 俊也 埼玉県さいたま市北袋町2-336 (72) 発明者 落 直之 埼玉県さいたま市北袋町2-336 (72) 発明者 工藤 勝 埼玉県さいたま市上落合6-11-10 (72) 発明者 平野雅浩 埼玉県上尾市上473-1 Fターム(参考) 2H089 LA15 MA04Y MA05Y MA07Y NA22 NA45 PA15 QA14 QA16 最終頁に続く	

(54) 【発明の名称】 液晶シール剤およびそれを用いた液晶表示セル

## (57) 【要約】

【課題】 液晶に対して極めて汚染性が低く、基板への塗布作業性と貼り合わせ性に優れ、可使時間が長く、保存安定性が良く、強い接着強度を有する液晶シール剤を提案すること。

【解決手段】 (a) 1分子中に少なくとも2個以上のエポキシ基を有するエポキシ樹脂に対して、そのエポキシ樹脂のエポキシ基に対して30~80%当量のアクリル酸又はメタクリル酸をエステル化反応させて得られる部分エステル化エポキシアクリレート樹脂又は部分エステル化エポキシメタクリレート樹脂、(b) ラジカル発生型光重合開始剤、(c) 多官能ヒドロジド化合物、(d) モノヒドロジド化合物、(e) 平均粒径が3 μm以下の充填剤を必須成分として含有する液晶シール剤。

## 【特許請求の範囲】

## 【請求項 1】

(a) 1 分子中に少なくとも 2 個以上のエポキシ基を有するエポキシ樹脂に対して、そのエポキシ樹脂のエポキシ基に対して 30～80% 当量のアクリル酸又はメタクリル酸をエステル化反応させて得られる部分エステル化エポキシアクリレート樹脂又は部分エステル化エポキシメタクリレート樹脂、(b) ラジカル発生型光重合開始剤、(c) 多官能ヒドラジド化合物、(d) モノヒドラジド化合物、(e) 平均粒径が 3 μm 以下の充填剤を必須成分として含有する液晶シール剤。

## 【請求項 2】

更に (f) (メタ) アクリル酸エステルモノマー及び／又はオリゴマーを含有する請求項 1 に記載の液晶シール剤。 10

## 【請求項 3】

(a) 成分に用いるエポキシ樹脂がビスフェノール A 型液状エポキシ樹脂及び／又はビスフェノール F 型液状エポキシ樹脂である請求項 1 又は 2 に記載の液晶シール剤。

## 【請求項 4】

(a) 成分に用いるエポキシ樹脂中の加水分解性塩素量が 600 ppm 以下である請求項 1 乃至 3 の何れか 1 項に記載の液晶シール剤。

## 【請求項 5】

(b) ラジカル型光重合開始剤がカルバゾール系開始剤である請求項 1 乃至 4 の何れか 1 項に記載の液晶シール剤。 20

## 【請求項 6】

(c) 多官能ヒドラジド化合物が芳香族多官能ヒドラジド化合物である請求項 1 乃至 5 のいずれか 1 項に記載の液晶シール剤。

## 【請求項 7】

(c) 多官能ヒドラジド化合物が 2 種類以上の多官能ヒドラジド化合物の混合物である請求項 1 乃至 6 のいずれか 1 項に記載の液晶シール剤。

## 【請求項 8】

(c) 多官能ヒドラジド化合物が芳香族ジヒドラジド化合物と 1, 3-ビス(ヒドラジノカルボノエチル)-5-イソプロピルヒダントインの混合物である請求項 1 乃至 7 のいずれか 1 項に記載の液晶シール剤。 30

## 【請求項 9】

芳香族ジヒドラジド化合物がイソフタル酸ジヒドラジドである請求項 1 乃至 8 のいずれか 1 項に記載の液晶シール剤。

## 【請求項 10】

(d) モノヒドラジド化合物が芳香族カルボン酸ヒドラジドである請求項 1 乃至 9 のいずれか 1 項に記載の液晶シール剤。

## 【請求項 11】

芳香族カルボン酸ヒドラジド化合物がサリチル酸ヒドラジドである請求項 10 に記載の液晶シール剤。

## 【請求項 12】

請求項 1 乃至 11 のいずれか 1 項に記載の液晶シール剤の硬化物でシールされた液晶表示セル。 40

## 【請求項 13】

一方の基板に形成された請求項 1 乃至 11 のいずれか 1 項に記載の液晶シール剤の内側に液晶を滴下した後、もう一方の基板を貼り合わせることを特徴とする液晶表示セルの製造方法。

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

## 【発明の属する技術分野】

本発明は、液晶シール剤及びそれを用いた液晶表示セルに関する。より詳しくは、一方の 50

基板に形成された光熱硬化併用型の液晶シール剤の内側に液晶を滴下した後、もう一方の基板を貼り合わせ、該液晶シール剤を硬化させることにより液晶が封止される液晶表示セルの製造に用いる液晶シール剤及びそれを用いて製造された液晶表示セルに関する。

#### 【0002】

##### 【従来の技術】

近年の液晶表示セルの大型化に伴い、液晶表示セルの製造法として、より量産性の高い、いわゆる液晶滴下工法が提案されていた（特開昭63-179323号、特開平10-239694号）。具体的には、一方の基板に形成された液晶シール剤の内側に液晶を滴下した後、もう一方の基板を貼り合わせるにより液晶が封止される液晶表示セルの製造方法である。

#### 【0003】

しかし、液晶滴下工法は、液晶シール剤がまず未硬化の状態で液晶に接触するため、その際に液晶シール剤の成分が液晶に溶解して液晶の比抵抗を低下させてしまう不良が発生する問題点があり、液晶表示セルの量産方法としては本格的には普及していない。

#### 【0004】

液晶滴下工法での液晶シール剤の貼り合わせの硬化方法として、熱硬化法、光硬化法、光熱硬化併用法が考えられている。

#### 【0005】

熱硬化法では、加熱による液晶の膨張により硬化途中の低粘度化した液晶シール剤から液晶が漏れてしまう問題と低粘度化した液晶シール剤の成分が液晶に溶解してしまう問題が解決困難であり、いまだ実用化されていない。また、特開平9-194567号、特開平10-3084号には、部分アクリル化エポキシアクリレートと加熱によりラジカルが発生する有機過酸化物と熱硬化剤からなる液晶シール剤で、加熱硬化型液晶シール剤があげられているが、この液晶シール剤を液晶滴下工法に使用した場合、加熱時に接触している液晶に有機過酸化物が溶出して不良が発生してしまう。

#### 【0006】

光硬化法に用いられる液晶シール剤としては、光重合開始剤によりカチオン重合型とラジカル重合型の2種類があげられる。カチオン重合型の液晶シール剤としてたとえば特開平05-156230号があげられるが、この液晶シール剤は光硬化の際にイオンが発生するため、液晶滴下工法に使用した場合、接触状態の液晶中にイオン成分が溶出し、液晶の比抵抗を低下させる問題がある。ラジカル重合型の液晶シール剤として特開平01-243029号があげられるが、光硬化時の硬化収縮が大きいために、接着強度が弱いという問題点がある。また、カチオン重合型とラジカル重合型の両方の光硬化法に関わる問題として、液晶表示セルのアレイ基板のメタル配線部分やカラーフィルター基板のブラックマトリックス部分により液晶シール剤に光が当たらない遮光部分があるため、液晶滴下工法での光硬化による液晶シール剤の硬化では、遮光部分が未硬化になる問題が生じる。

#### 【0007】

以上、述べてきたように液晶滴下工法での液晶シール剤の貼り合わせの硬化方法として、熱硬化法、光硬化法は様々な問題点を抱えており、現実には光熱硬化併用法が最も実用的な工法と考えられる。光熱硬化併用法は、基板にはさまれた液晶シール剤に光を照射して一次硬化させた後、加熱して二次硬化させることを特徴とする。光熱併用法の液晶シール剤では、光照射前後、加熱硬化の各工程において液晶シール剤が液晶を汚染しないこと、遮光部分で光硬化が不十分な部分が発生してもその後の加熱工程においてその部分からの汚染がないことが重要である。また作業性の観点からは、室温下における使用時の粘度変化が少なく可使用時間が良好であることが望まれる一方で、大型ガラス基板の反りを最小限にする為に一般に120℃1時間程度の低温硬化が求められている。

#### 【0008】

光熱硬化併用型液晶シール剤としては、特開昭58-105124号、特開平01-266510号が提案されているが、未硬化の状態で液晶シール剤の液晶への接触問題や遮光部分の硬化を想定していないので不十分である。特開平07-13175号、特開平0

10

20

30

40

50

8-328026号にあげられている熱硬化成分と光硬化成分を配合した光熱硬化併用型の液晶シール剤では、この液晶シール剤を液晶滴下工法に用いた場合、液晶シール剤に含有されているモノマーが液晶中に溶出してしまう不良が発生する。特開平06-160872号には、部分エステル化ビスフェノールA型エポキシアクリレート樹脂と光開始剤、熱硬化剤を含有した液晶シール剤を、液晶注入口を開けて液晶シール剤で2枚の基板を貼り合わせる従来法によるLCD製造に対して提案されているが、この液晶シール剤は光開始剤及び熱硬化剤の選定に未硬化状態で液晶に接触したまま硬化させることを想定していないため、液晶滴下工法に用いることができない。

#### 【0009】

光熱併用法の液晶シール剤としては、ラジカル重合機構で重合する液晶シール剤が特開平9-5759号により提案されているが、加熱時に未反応の熱硬化剤成分が液晶に溶出する、遮光部分が未硬化になるラジカル重合主体の液晶シール剤のためガラスに対する接着強度が熱硬化タイプと比較して劣る、非常に長い硬化時間を要する等、実用には不十分と考えられる。

【0010】特許第3162179号では部分アクリル化エポキシ樹脂と光重合開始剤、熱硬化成分としてエポキシ樹脂と潜在性熱硬化剤を含有する光熱硬化併用型液晶シール剤が挙げられている。また、特開2001-133794号には、液晶滴下工法に用いる液晶シール剤は、未硬化状態で接触した液晶に対する比抵抗値の低下が少ない光硬化成分、熱硬化成分及び光硬化剤を含有する液晶シール剤であることが提案されている。これらの実施例においては潜在性の熱硬化剤として1, 3-ビス(ヒドラジノカルボノエチル)-5-イソプロピルヒダントインが用いられている。このような固体分散タイプの潜在性熱硬化剤の場合、その潜在性は粒径、融点に依存するところが大きい。粒径に関しては不均一で大きな粒径のものと、硬化が均一に行われず未硬化成分が液晶中に溶出したりして液晶の表示不良が発生する為ある程度小さいことが必要で、具体的には平均粒径3 $\mu$ m以下程度であることが望ましい。1, 3-ビス(ヒドラジノカルボノエチル)-5-イソプロピルヒダントインは潜在性硬化剤としては比較的融点(約120℃)であり、先に述べた粒度での潜在性は決して良好ではないことから、1, 3-ビス(ヒドラジノカルボノエチル)-5-イソプロピルヒダントインを用いた光熱併用型シール剤の室温における粘度安定性は悪く、可使時間は短いと考えられる。

#### 【0011】

エポキシ樹脂硬化系において、より長い可使時間と低温短時間硬化を両立する方法としては、潜在性硬化剤と潜在性硬化促進剤を併用する方法が一般的である。先に引用した例においてもイミダゾール誘導体が硬化剤、硬化促進剤として適するとされている。しかしながら低電圧駆動性、高速応答性の液晶組成物においては、硬化促進剤として使用されるイミダゾール誘導体、ホスフィン系化合物、第三級アミンの汚染に非常に敏感であり硬化促進成分としては不適である。

#### 【0012】

以上述べてきたように、従来提案されてきた液晶滴下工法用の光熱硬化併用型液晶シール剤は、液晶汚染性、接着強度、室温での可使時間、低温硬化性について同時に満足の得られるものではない。

#### 【0013】

##### 【発明が解決しようとする課題】

本発明は、一方の基板に形成された液晶シール剤の内側に液晶を滴下した後、もう一方の基板を貼り合わせて、液晶シール部に光照射後、加熱硬化で液晶表示セルが製造される液晶滴下工法に用いられる液晶シール剤に関するものであり、工程を通して液晶に対して極めて汚染性が低く、基板への塗布作業性、貼り合わせ性、接着強度、室温での可使時間、低温硬化性に優れる液晶シール剤を提案するものである。

#### 【0014】

##### 【課題を解決するための手段】

本発明者らは前記した課題を解決すべく鋭意研究を重ねた結果、本発明を完成させたもの

10

20

30

40

50

である。即ち本発明は、

(1) (a) 1分子中に少なくとも2個以上のエポキシ基を有するエポキシ樹脂に対して、そのエポキシ樹脂のエポキシ基に対して30~80%当量のアクリル酸又はメタクリル酸をエステル化反応させて得られる部分エステル化エポキシアクリレート樹脂又は部分エステル化エポキシメタクリレート樹脂、(b) ラジカル発生型光重合開始剤、(c) 多官能ヒドラジド化合物、(d) モノヒドラジド化合物、(e) 平均粒径が3  $\mu$ m以下の充填剤を必須成分として含有する液晶シール剤、

(2) 更に(f) (メタ) アクリル酸エステルモノマー及び/又はオリゴマーを含有する(1)に記載の液晶シール剤、

(3) (a) 成分に用いるエポキシ樹脂がビスフェノールA型液状エポキシ樹脂及び/又はビスフェノールF型液状エポキシ樹脂である(1)又は(2)に記載の液晶シール剤、 10

(4) (a) 成分に用いるエポキシ樹脂中の加水分解性塩素量が600ppm以下である(1)乃至(3)の何れか1項に記載の液晶シール剤、

(5) (b) ラジカル型光重合開始剤がカルバゾール系開始剤である(1)乃至(4)の何れか1項に記載の液晶シール剤、

(6) (c) 多官能ヒドラジド化合物が芳香族多官能ヒドラジド化合物である(1)乃至(5)のいずれか1項に記載の液晶シール剤、

(7) (c) 多官能ヒドラジド化合物が2種類以上の多官能ヒドラジド化合物の混合物である(1)乃至(6)のいずれか1項に記載の液晶シール剤、

(8) (c) 多官能ヒドラジド化合物が芳香族ジヒドラジド化合物と1,3-ビス(ヒドラジノカルボノエチル)-5-イソプロピルヒダントインの混合物である(1)乃至(7)のいずれか1項に記載の液晶シール剤、 20

(9) 芳香族ジヒドラジド化合物がイソフタル酸ジヒドラジドである(1)乃至(8)のいずれか1項に記載の液晶シール剤、

(10) (d) モノヒドラジド化合物が芳香族カルボン酸ヒドラジドである(1)乃至(9)のいずれか1項に記載の液晶シール剤、

(11) 芳香族カルボン酸ヒドラジド化合物がサリチル酸ヒドラジドである(10)に記載の液晶シール剤、

(12) (1)乃至(11)のいずれか1項記載の液晶シール剤の硬化物でシールされた液晶表示セル、 30

(13) 一方の基板に形成された(1)乃至(11)のいずれか1項に記載の液晶シール剤の内側に液晶を滴下した後、もう一方の基板を貼り合わせることを特徴とする液晶表示セルの製造方法、  
に関する。

#### 【0015】

#### 【発明の実施の形態】

以下、本発明を詳細に説明する。

本発明で用いられる部分エステル化エポキシアクリレート樹脂又は部分エステル化エポキシメタクリレート樹脂(a)成分の合成原料のエポキシ樹脂としては、1分子中に少なくとも2個以上のエポキシ基を有していれば、特に限定されるものではなく、例えばビスフェノールA型エポキシ樹脂、ビスフェノールF型エポキシ樹脂、N,N-ジグリシジルエーテル、N,N-ジグリシジルアニリン、レゾルシノールジグリシジルエーテル、1,6-ヘキサンジオールジグリシジルエーテル、トリメチロールプロパントリグリシジルエーテル、ポリプロピレングリコールジグリシジルエーテル、ヘキサヒドロ無水フタル酸ジグリシジルエステル等の一般に製造、販売されているエポキシ樹脂が挙げられる。これらのエポキシ樹脂は2種以上のエポキシ樹脂を混合して用いても良い。

#### 【0016】

本発明で用いられる部分エステル化エポキシアクリレート樹脂又は部分エステル化エポキシメタクリレート樹脂(a)成分の合成原料のエポキシ樹脂としては、以上のように特に限定されるものではないが、好ましくは樹脂自身の液晶汚染性の低さ及び粘度の低さから 50

ビスフェノールA型液状エポキシ樹脂、ビスフェノールF型液状エポキシ樹脂が好ましい。これらの液状エポキシ樹脂は低粘度であるため、このものを原料とした液晶シール剤は低粘度で作業性に優れた液晶シール剤となる。

【0017】

また、本発明に使用するエポキシ樹脂の加水分解性塩素量は600ppm以下、好ましくは300ppm以下である。加水分解性塩素量が600ppmより多くなると液晶に対する液晶シール剤の汚染性が問題になる。加水分解性塩素量は、例えば約0.5gのエポキシ樹脂を20mlのジオキサンに溶解し、1NのKOH/エタノール溶液5mlで30分還流した後、0.01N硝酸銀溶液で滴定することにより定量することができる。

【0018】

部分エステル化エポキシアクリレート樹脂又は部分エステル化エポキシメタクリレート樹脂(a)成分は、前述した分子中に少なくとも2個以上のエポキシ基を有するエポキシ樹脂にそのエポキシ樹脂のエポキシ基に対して30~80%当量、好ましくは40~70%当量のアクリル酸又はメタクリル酸をエステル化反応させて得ることができる。この合成反応は一般的に知られている方法により行える。例えば、エポキシ樹脂に所定の当量比のアクリル酸又はメタクリル酸を触媒(例えば、ベンジルジメチルアミン、トリエチルアミン、ベンジルトリメチルアンモニウムクロライド、トリフェニルホスフィン、トリフェニルスチピン等)と、重合防止剤(例えば、メトキノン、ハイドロキノン、メチルハイドロキノン、フェノチアジン、ジブチルヒドロキシトルエン等)を添加して例えば80~110℃でエステル化反応を行う。こうして得られた(a)成分は、1分子中にラジカル重合性の(メタ)アクリロイル基とエポキシ基を合わせ持つ部分エステル化エポキシ(メタ)アクリレート樹脂である。従って、これを含有する液晶シール剤は、光照射時に分子中の(メタ)アクリロイル基が架橋反応するため、その後の加熱時には未硬化の樹脂が光硬化の際の架橋構造に取り込まれているため、加熱時に低粘度化して液晶に溶出することが防止できる。また、遮光部分の液晶シール剤については、分子中の(メタ)アクリロイル基が架橋反応しないが、その後の加熱により分子中のエポキシ基が架橋反応することにより、遮光部分についても樹脂が架橋構造に取り込まれ液晶に溶出することが無い液晶シール剤を得ることができる。(a)成分の合成に用いるエポキシ樹脂として、1分子中に1個のエポキシ基しか含有しないエポキシ樹脂は、1分子中にラジカル重合性の(メタ)アクリロイル基とエポキシ基の両方を合わせ持つ部分エステル化エポキシ(メタ)アクリレート樹脂が合成できないため、使用されない。また、得られた部分エステル化エポキシ(メタ)アクリレート樹脂の(メタ)アクリロイル基の当量の比率が、全当量の30%未満の時は、光硬化性が不十分となり、液晶に対する防汚性が悪くなる。また、(メタ)アクリロイル基の当量の比率が全当量の80%を超える場合は、硬化後のガラス基板に対する接着強度が低下してしまう。尚、エポキシ当量はJIS K7236により測定される。

【0019】

本発明の液晶シール剤には硬化速度及び粘度の調整を目的として光硬化樹脂成分である(f)(メタ)アクリル酸エステルのモノマー及び/又はオリゴマーを含有させても良い。例えば、ジペンタエリスリトールと(メタ)アクリル酸の反応物、ジペンタエリスリトール・カプロラクトンと(メタ)アクリル酸の反応物等が挙げられるが、液晶に対する汚染性が低いものならば特に制限されるものではない。

【0020】

本発明に用いられるラジカル発生型光重合開始剤(b)としては、例えば、ベンジルジメチルケタール、1-ヒドロキシシクロヘキシルフェニルケトン、ジエチルチオキサントン、ベンゾフェノン、2-エチルアンスラキノン、2-ヒドロキシ-2-メチルプロピオフェノン、2-メチル-〔4-(メチルチオ)フェニル〕-2-モルフォリノー-1-プロパン、2,4,6-トリメチルベンゾイルジフェニルホスフィンオキサイド等を挙げることができ、好ましくはカルバゾール系開始剤があげられ、更に好ましくは液晶汚染性が低い3,6-ビス(2-メチル-2-モルホリノプロピオニル)-9-n-オクチルカルバゾールを用いることが好ましい。

10

20

30

40

50

## 【0021】

本発明の液晶シール剤中、(a)成分に対する成分(b)ラジカル発生型光重合開始剤の配合比は、(a)成分100重量部に対して0.1~10重量部が好ましく、特に好ましくは0.5~3重量部である。ラジカル発生型光重合開始剤の量が0.1重量部より少ないと光硬化反応が充分でなくなり、10重量部より多くなると開始剤の量が多すぎて液晶に対する開始剤の汚染が問題になる。

## 【0022】

本発明の液晶シール剤は熱硬化成分として(c)多官能ヒドラジド化合物と(d)モノヒドラジド化合物を含有する。

## 【0023】

液晶滴下方式の液晶シール剤の熱硬化成分は、光照射後、加熱した時に液晶シール剤が液晶を汚染することなく均一に速やかに反応を開始すること、使用時には室温下における粘度変化が少なく可使時間が良好であることが重要である。熱硬化条件としては大型ガラス基板の反りを最小限にする為に一般に120℃1時間程度の低温硬化が求められている。

## 【0024】

これらの要求特性を同時に満たす為には固体分散タイプの潜在性硬化剤を用いるのが良いが、固体分散タイプの潜在性熱硬化剤の場合、粒径が不均一で大きな粒径のものがあつたり、分散が不充分で偏りが生じていたりすると、硬化が均一に行われず未硬化成分が液晶中に溶出したりして液晶の表示不良が発生してしまう。そのため、熱硬化剤の分散は充分に行う必要があるが、熱硬化剤の粒径を細かくして均一に分散すると固体分散タイプの潜在性硬化剤であっても室温において熱硬化剤が樹脂に溶解して硬化反応が開始してしまうため保存安定性が悪くなる。

## 【0025】

ヒドラジド系硬化剤は保存安定性良好な固体分散型タイプの潜在性硬化剤であるが、潜在性が高いものは融点が高いため円滑な硬化反応を行うには160~180℃又はそれ以上の硬化温度を必要とする。

## 【0026】

硬化温度を120℃程度まで下げるには、例えば1,3-ビス(ヒドラジノカルボノエチル)-5-イソプロピルヒダントインのように融点の低いヒドラジド類を選定するか、或いは硬化促進剤を添加しなければならない。しかしながら、融点の低いヒドラジド系硬化剤を主成分として用いた光熱併用型シール剤の室温における粘度安定性は悪く、可使時間は実用上満足なものではない。また、硬化促進剤としてはイミダゾール誘導体、ホスフィン系化合物、第三級アミン等が一般的であるが、低電圧駆動性、高速応答性の液晶組成物においては、これら硬化促進剤成分が液晶中に溶出して液晶の比抵抗値を下げる為不適である。

## 【0027】

本発明の(c)多官能ヒドラジド化合物としては、分子中に2個以上のヒドラジド基を有するものを指し、その具体例としては、例えば、カルボヒドラジド、シュウ酸ジヒドラジド、マロン酸ジヒドラジド、コハク酸ジヒドラジド、アジピン酸ジヒドラジド、アジピン酸ジヒドラジド、ピメリン酸ジヒドラジド、スベリン酸ジヒドラジド、アゼライン酸ジヒドラジド、セバシン酸ジヒドラジド、ドデカンジオジヒドラジド、ヘキサデカンジオヒドラジド、マレイン酸ジヒドラジド、フマル酸ジヒドラジド、ジグリコール酸ジヒドラジド、酒石酸ジヒドラジド、リンゴ酸ジヒドラジド、イソフタル酸ジヒドラジド、テレフタル酸ジヒドラジド、2,6-ナフトエ酸ジヒドラジド、4,4-ビスベンゼンジヒドラジド、1,4-ナフトエ酸ジヒドラジド、2,6-ピリジンジヒドラジド、1,2,4-ベンゼントリヒドラジド、ピロメリット酸テトラヒドラジド、1,4,5,8-ナフトエ酸テトラヒドラジド、1,3-ビス(ヒドラジノカルボノエチル)-5-イソプロピルヒダントイン等が挙げられるが、これらに限定されるものではない。これらのうち硬化剤の主成分として用いるにはイソフタル酸ジヒドラジド、テレフタル酸ジヒドラジド、2,6-ナフトエ酸ジヒドラジド、4,4-ビスベンゼンジヒドラジド、1,4-ナフトエ酸ジヒド

10

20

30

40

50

ラジド、2, 6-ピリジンジヒドラジド、1, 2, 4-ベンゼントリヒドラジド、ピロメリット酸テトラヒドラジド、1, 4, 5, 8-ナフトエ酸テトラヒドラジド等の芳香族多官能ヒドラジド類が、融点が高い故に潜在性に優れ、硬化物のガラス転移点が高く、液晶に対する溶解性が少ない等の理由から好ましく、イソフタル酸ジヒドラジドが特に好ましい。保存安定性、可使時間を損なわずに硬化開始温度を下げ、硬化時間を短縮する為には、2種類以上の多官能ヒドラジド化合物を混合することが好ましい。この場合の組み合わせとしては芳香族多官能ヒドラジド化合物同士の組み合わせ、芳香族ジヒドラジド化合物と1, 3-ビス(ヒドラジノカルボノエチル)-5-イソプロピルヒダントインの組み合わせ等が特に好ましい。

#### 【0028】

本発明の(d)モノヒドラジド化合物は硬化開始温度を下げ、硬化時間を短縮する目的で配合されるものであり、具体例としては、安息香酸ヒドラジド、p-ヒドロキシ安息香酸ヒドラジド、p-メトキシ安息香酸ヒドラジド、サリチル酸ヒドラジド、1-ナフトエ酸ヒドラジド、1-ナフトエ酸ヒドラジド、3-ヒドロキシ-2-ナフトエ酸ヒドラジド等が挙げられるが、これらのうち特にサリチル酸ヒドラジド、3-ヒドロキシ-2-ナフトエ酸ヒドラジドが硬化促進作用に優れ、液晶に対する溶解性が少ない等の理由から好ましく用いることができる。

#### 【0029】

本発明の液晶シール剤中、成分(c)成分の配合比は、(a)成分100重量部に対して1~50重量部が好ましく、特に好ましくは5~30重量部である。(c)成分の量が1重量部より少ないと熱硬化反応が充分でなくなり、50重量部より多くなると熱硬化剤の量が多すぎて液晶に対する熱硬化剤の汚染が問題になる。(d)成分の配合量は(c)成分100重量部に対して0.5~40重量部が好ましく、更に好ましくは5~25重量部である。

#### 【0030】

本発明で使用する充填剤(e)としては、熔融シリカ、結晶シリカ、シリコンカーバイド、窒化珪素、窒化ホウ素、炭酸カルシウム、炭酸マグネシウム、硫酸バリウム、硫酸カルシウム、マイカ、タルク、クレー、アルミナ、酸化マグネシウム、酸化ジルコニウム、水酸化アルミニウム、水酸化マグネシウム、珪酸カルシウム、珪酸アルミニウム、珪酸リチウムアルミニウム、珪酸ジルコニウム、チタン酸バリウム、硝子繊維、炭素繊維、二硫化モリブデン、アスベスト等が挙げられ、好ましくは熔融シリカ、結晶シリカ、窒化珪素、窒化ホウ素、炭酸カルシウム、硫酸バリウム、硫酸カルシウム、マイカ、タルク、クレー、アルミナ、水酸化アルミニウム、珪酸カルシウム、珪酸アルミニウムであり、更に好ましくは熔融シリカ、結晶シリカ、タルクである。シリカ、タルクは、シランカップリング剤による表面処理性に優れており、かつ、充填剤自身が液晶に対する汚染性が低い。これら充填剤は2種以上を混合して用いても良い。

#### 【0031】

本発明で用いられる充填剤の平均粒径は、3 $\mu$ m以下のものである。平均粒径が3 $\mu$ mより大きいと、液晶セル製造時の上下ガラス基板の貼り合わせ時のギャップ形成がうまくできない。

#### 【0032】

本発明で使用する充填剤の液晶シール剤中の含有量は、通常5~40重量%、好ましくは15~25重量%である。充填剤の含有量が5重量%より低い場合、ガラス基板に対する接着強度が低下し、また耐湿信頼性も劣るために、吸湿後の接着強度の低下も大きくなる。又、充填剤の含有量が40重量%より多い場合、充填剤含有量が多すぎるため、つぶれにくく液晶セルのギャップ形成ができなくなってしまう。

#### 【0033】

本発明の充填剤は、シランカップリング剤により処理したものを使用することが好ましい。シランカップリング剤としては、例えば3-グリシドキシプロピルトリメトキシシラン、3-グリシドキシプロピルメチルジメトキシシラン、3-グリシドキシプロピルメチル

10

20

30

40

50



ジメトキシシラン、2-（3，4-エポキシシクロヘキシル）エチルトリメトキシシラン、N-フェニル-γ-アミノプロピルトリメトキシシラン、N-（2-アミノエチル）3-アミノプロピルメチルジメトキシシラン、N-（2-アミノエチル）3-アミノプロピルメチルトリメトキシシラン、3-アミノプロピルトリエトキシシラン、3-メルカプトプロピルトリメトキシシラン、ビニルトリメトキシシラン、N-（2-（ビニルベンジルアミノ）エチル）3-アミノプロピルトリメトキシシラン塩酸塩、3-メタクリロキシプロピルトリメトキシシラン、3-クロロプロピルメチルジメトキシシラン、3-クロロプロピルトリメトキシシラン等のシランカップリング剤が挙げられる。これらシランカップリング剤は2種以上を混合して用いても良い。シランカップリング剤を使用する事により接着強度が向上し、耐湿信頼性が優れた液晶シール剤が得られる。

10

#### 【0034】

シランカップリング処理方法は、一般的に知られている方法が用いられる。例えば充填剤の粉末をヘンシェル、スーパーミキサー等で攪拌している中へシランカップリング剤又はシランカップリング剤のアルコール溶液又は水溶液を噴霧あるいは点滴により添加して行う方法で行われる。

#### 【0035】

耐熱性及び接着強度を上げるために多官能エポキシ樹脂を添加することも有効である。多官能エポキシ樹脂は分子内に二個以上のエポキシ基をもつ化合物であればどのようなものでもよく、例えば、ビスフェノールA型エポキシ樹脂、ビスフェノールF型エポキシ樹脂、ビスフェノールS型エポキシ樹脂、フェノールノボラック型エポキシ樹脂、クレゾールノボラック型エポキシ樹脂、ビスフェノールAノボラック型エポキシ樹脂、ビスフェノールFノボラック型エポキシ樹脂、脂環式エポキシ樹脂、脂肪族鎖状エポキシ樹脂、グリシジルエステル型エポキシ樹脂、グリシジルアミン型エポキシ樹脂、ヒダントイン型エポキシ樹脂、イソシアヌレート型エポキシ樹脂、その他、二官能フェノール類のジグリシジルエーテル化物、二官能アルコール類のジグリシジルエーテル化物、およびそれらのハロゲン化物、水素添加物などがある。これらの化合物の分子量はどのようなものでもよい。これらの化合物は何種類かを併用することができる。これら多官能エポキシ樹脂としては、ビスフェノールA型エポキシ樹脂、ビスフェノールF型エポキシ樹脂、 $\alpha$ -2，3-エポキシプロキシフェニル- $\omega$ -ヒドロポリ〔2-（2，3-エポキシプロポキシ）ベンジリデン-2，3-エポキシプロポキシフェニレン〕が特に好ましい。多官能エポキシ樹脂は

20

30

#### 【0036】

本発明による液晶シール剤には、さらに、必要に応じて、有機溶媒、有機充填剤、ならびに顔料、カップリング剤、レベリング剤、消泡剤などの添加剤を配合することができる。

#### 【0037】

本発明の液晶シール剤を得るにはまず（a）成分に（b）成分を溶解混合する。さらに必要によりこの樹脂液に多官能のエポキシ樹脂を溶解混合しても良い。次いでこの混合物に熱硬化剤として（c）成分と（d）成分並びに必要に応じ消泡剤、レベリング剤及び有機フィラー等の所定量を添加し、公知の混合装置、例えば3本ロール、サンドミル、ボールミル等により均一に混合することにより本発明の液晶シール剤を製造することができる。

40

#### 【0038】

本発明の液晶セルは、基板に所定の電極を形成した一対の基板を所定の間隔に対向配置し、周囲を本発明の液晶シール剤でシールし、その間隙に液晶が封入されたものである。封入される液晶の種類は特に限定されない。ここで、基板とはガラス、石英、プラスチック、シリコン等からなる少なくとも一方に光透過性がある組み合わせの基板から構成される。その製法としては、例えば本発明の液晶シール剤に、グラスファイバー等のスペーサー（間隙制御材）を添加後、該一対の基板の一方にディスペンサー等により該液晶シール剤を塗布した後、該液晶シール剤の内側に液晶を滴下し、真空中にてもう一方のガラス基板を重ね合わせ、ギャップ出しを行う。ギャップ形成後、紫外線照射機により液晶シール部に紫外線を照射させて光硬化させる。紫外線照射量は、好ましくは $500\text{ mJ/cm}^2$ ～

50

6000 mJ/cm<sup>2</sup> より好ましくは1000 mJ/cm<sup>2</sup> ~ 4000 mJ/cm<sup>2</sup> の照射量が好ましい。その後、90~130℃で1~2時間硬化することにより本発明の液晶表示セルを得ることができる。このようにして得られた本発明の液晶表示セルは、液晶汚染による表示不良が無く、接着性、耐湿信頼性に優れたものである。スプレーとしては、例えばガラスファイバー、シリカビーズ、ポリマービーズ等があげられる。その直径は、目的に応じ異なるが、通常2~8 μm、好ましくは4~7 μmである。その使用量は、本発明の液晶シール剤100重量部に対し通常0.1~4重量部、好ましくは0.5~2重量部、更に、好ましくは0.9~1.5重量部程度である。

【0039】

【実施例】

以下に実施例により本発明を更に詳しく説明する。

【0040】

実施例1

ビスフェノールA型液状エポキシ樹脂（日本化薬製、RE-310P、エポキシ当量170、加水分解性塩素量120 ppm）に対して、エポキシ基の60%当量のアクリル酸を反応して得られる60%部分エステル化エポキシアクリレート樹脂95重量部、ジペンタエリスリトール・カプロラクトンのアクリル酸エステル（日本化薬製、DPCA-60）5重量部に、ラジカル発生型光重合開始剤として3,6-ビス（2-メチル-2-モルホリノプロピオニル）-9-n-オクチルカルバゾール（旭電化工業製、アデカオプトマーN-1414）1.8重量部を90℃で加熱溶解し、樹脂液を得た。更にアミノシランカップリング剤（N-β（アミノエチル）γ-アミノプロピルトリメトキシシラン、信越シリコーン製、KBM-603）1.2重量部、イソフタル酸ジヒドラジド（融点224℃、ジェットミル粉碎にて平均粒径1.7 μmに調整したもの）6.9部、1,3-ビス（ヒドラジノカルボノエチル）-5-イソプロピルヒダントイン（融点122℃、ジェットミル粉碎にて平均粒径2.3 μmに調整したもの）2.8重量部、サリチル酸ヒドラジド（融点148℃、ジェットミル粉碎にて平均粒径2 μmに調整したもの）1.0重量部、溶融破碎シリカ（龍森製、クリスタライト1FF、平均粒径1.0 μm）10重量部、球状シリカ（大阪化成製、SS-15、平均粒径0.5 μm）10重量部、タルク（巴工業製、HTP ultra 5C、平均粒径0.5 μm）10重量部を添加して3本ロールにより混練して本発明の液晶シール剤を得た。液晶シール剤の粘度（25℃）は300 Pa・sであった（R型粘度計（東機産業株式会社製））

【0041】

比較例1

ビスフェノールA型液状エポキシ樹脂（日本化薬製、RE-310P、エポキシ当量170 g/eq、加水分解性塩素量130 ppm）に対して、エポキシ基の60%当量のアクリル酸を反応して得られる60%部分エステル化エポキシアクリレート樹脂95重量部、ジペンタエリスリトール・カプロラクトンのアクリル酸エステル（日本化薬製、DPCA-60）5重量部に、ラジカル発生型光重合開始剤として3,6-ビス（2-メチル-2-モルホリノプロピオニル）-9-n-オクチルカルバゾール（旭電化工業製、アデカオプトマーN-1414）1.8重量部を90℃で加熱溶解し、樹脂液を得た。更にアミノシランカップリング剤（N-β（アミノエチル）γ-アミノプロピルトリメトキシシラン、信越シリコーン製、KBM-603）1.2重量部、イソフタル酸ジヒドラジド（融点224℃、ジェットミル粉碎にて平均粒径1.7 μmに調整したもの）8.6部、溶融破碎シリカ（龍森製、クリスタライト1FF、平均粒径1.0 μm）10重量部、球状シリカ（大阪化成製、SS-15、平均粒径0.5 μm）10重量部、タルク（巴工業製、HTP ultra 5C、平均粒径0.5 μm）10重量部を添加して3本ロールにより混練して本発明の液晶シール剤を得た。液晶シール剤の粘度（25℃）は280 Pa・sであった（R型粘度計（東機産業株式会社製））

【0042】

液晶汚染性テスト

10

20

30

40

50

液晶に対する汚染性の指標である接触液晶の比抵抗の測定は、サンプル瓶に液晶シール剤を0.1g入れ、液晶（メルク製、MLC-6866-100）1mlを加えた後、UV照射機により3000mJ/cm<sup>2</sup>の紫外線を照射した後、120℃オーブンに1時間投入し、その後、1時間室温にて放置する。処理が終ったサンプル瓶から液晶のみを取り出し液体電極LE21（安藤電気製）に入れて、アドバンテスト製エレクトロメーターR-8340により測定電圧10Vで4分後の液晶の比抵抗を測定して行った。その結果を表1に示した。ここで、液晶シール剤に接触させて処理した液晶の比抵抗値が、液晶シール剤を接触させないで同様に処理した液晶の比抵抗値との比較において、接触液晶の比抵抗値の桁数が2桁以上低下しないものを良好と判定した。

#### 【0043】

ガラス基板貼り合わせギャップ形成テスト

得られた液晶シール剤100gにスペーサーとして5μmのガラスファイバー1gを添加して混合攪拌を行う。この液晶シール剤を50mm×50mmのガラス基板上に塗布し、25℃でそのガラス基板に同サイズのガラス基板を重ね合わせ、クリップによりはさみ、その後、UV照射機により3000mJ/cm<sup>2</sup>の紫外線を照射した後、120℃オーブンに1時間投入して硬化させた。このガラス基板を顕微鏡にて5μmのスペーサーの厚みまで液晶シール剤がつぶれたかどうか確認した。その結果を表1に示した。

#### 【0044】

接着強度テスト

得られた液晶シール剤100gにスペーサーとして5μmのガラスファイバー1gを添加して混合攪拌を行う。この液晶シール剤を50mm×50mmのガラス基板上に塗布し、その液晶シール剤上に1.5mm×1.5mmのガラス片を貼り合わせUV照射機により3000mJ/cm<sup>2</sup>の紫外線を照射した後、120℃オーブンに1時間投入して硬化させた。そのガラス片のせん断接着強度を測定した。その結果を表1に示した。

#### 【0045】

保存安定性テスト

得られた液晶シール剤を30℃にて放置して粘度の経時変化を測定した。粘度が2倍以上になる時間を測定した。その結果を表1に示した。

#### 【0046】

ガラス転移点

得られた液晶シール剤をポリエチレンテレフタレート（PET）フィルムに挟み厚み60μmの薄膜としたものにUV照射機により3000mJ/cm<sup>2</sup>の紫外線を照射した後、120℃オーブンに1時間投入して硬化させ、硬化後PETフィルムを剥がしてサンプルとした。TMA試験機（真空理工株式会社製）引っ張りモードにてガラス転移点を測定した。

#### 【0047】

表1からわかるように、実施例1、比較例1とも、作業性と貼り合わせ性に優れ、保存安定性が良く、液晶汚染性が低い事がわかる。しかしながら比較例1は120℃における硬化速度が極めて遅い為120℃1時間では硬化不十分であり、その結果としてガラス転移点、接着強度が低くなる為実用に値しない。

#### 【0048】

10

20

30

40

表 1

	実施例 1	比較例 1
粘度 (Pa・s)	300	280
基板のギャップ形成	良好	良好
液晶汚染性	良好	良好
接着強度	75MPa	65MPa
保存安定性	48時間	48時間
ガラス転移点	120℃	80℃

10

【0049】

【発明の効果】

基板への塗布作業性と貼り合わせ性に優れ、保存安定性が良く、強い接着強度、低液晶汚染性に優れた本発明の液晶シール剤を液晶滴下工法に使用することにより、歩留まり、生産性が向上した液晶表示セルの製造が可能になった。

フロントページの続き

(51)Int. Cl.<sup>7</sup>

C 0 9 K 3/10

F I

C 0 9 K 3/10

E

C 0 9 K 3/10

L

テーマコード (参考)

F ターム (参考) 4H017 AA04 AA25 AA27 AA31 AA39 AB01 AB08 AC08 AD06 AE05  
4J002 CD011 CD041 CD051 CD101 CD131 CD201 DA018 DE078 DE098 DE148  
DE188 DE238 DG028 DG048 DG058 DJ008 DJ018 DJ028 DJ038 DJ048  
DJ058 DK008 DL008 EE036 EE046 EQ027 EU026 EW146 FA048 FD018  
FD147 FD206 GJ02 GQ00  
4J027 AE02 AE04 BA07 BA26 CA10 CA15 CA16 CA18 CA19 CA20  
CA25 CB10 CC02 CC05 CD01  
4J036 AB01 AB02 AB10 AC05 AD08 AG06 AH01 CA21 DC35 FA03  
FA04 FA05 HA02 JA07